

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

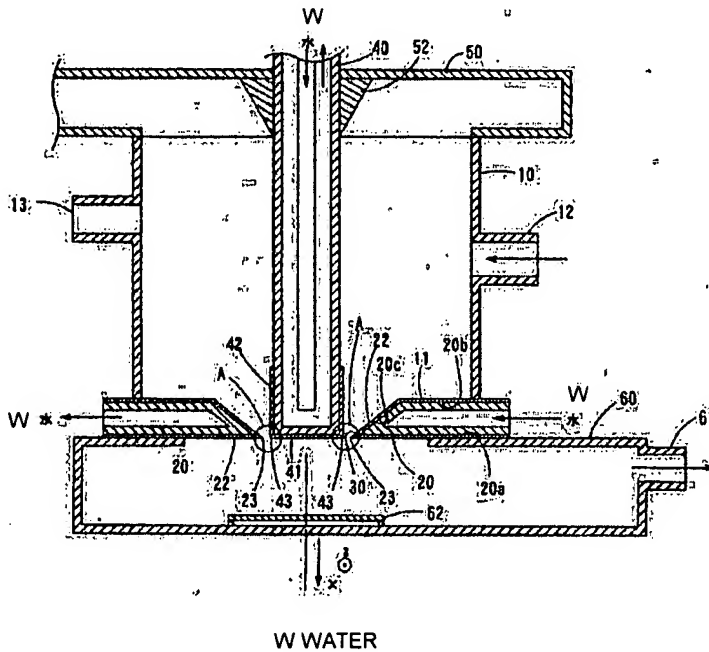
(10) 国際公開番号
WO 2005/079124 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05H 1/24, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NU
H01L 21/205, 21/304, 21/3065 エコ・エンジニアリング株式会社 (NU ECO ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4700201 愛知県西加
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001003 茂郡三好町大字黒笹字馬堤 1 2 3 7-8 7 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005) (71) 出願人 および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者: 後藤 俊夫 (GOTO, Toshio) [JP/JP]; 〒4700105
(26) 国際公開の言語: 日本語 愛知県日進市五色園 3-2 1 1 0 Aichi (JP). 堀 勝
(30) 優先権データ: (HORI, Masaru) [JP/JP]; 〒4700117 愛知県日進市藤
特願2004-040628 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP 塚 6-1 7 6 Aichi (JP). 田 昭治 (DEN, Shoji) [JP/JP];
〒3500312 埼玉県比企郡鳩山町鳩ヶ丘 1-1 3-1 0
Saitama (JP).

[続葉有]

(54) Title: PLASMA PRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称: プラズマ発生装置



(57) Abstract: [PROBLEMS]
To stably produce plasma in the atmospheric pressure. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS]
A plasma producing device has a tubular housing (10) into which a gas and a microwave are introduced, a hole (30) provided in a bottom face of the housing, a column-like conductor (40) provided in the axial direction of the housing and having the outline of the bottom face at the inside of the outline of the hole, a minute gap (A) formed between the outline of the bottom face (41) of the conductor (40) and the outline of the hole, a coaxial waveguide formed by the conductor and the housing, and an insulation film (22) formed at least on an outline portion of the hole at the minute gap. In this structure, a microwave is guided to the minute gap by the coaxial waveguide, and a gas is caused to pass through the minute gap, converted to plasma at the minute gap. The microwave is duty controlled by a pulse, and the

outline section of the hole (30) is cooled by a refrigerant from the inside of an electrode (20). The structure above enables to restrict an increase in the temperature of plasma so that stable plasma can be produced.

(57) 要約: 【課題】大気圧において安定してプラズマを発生させること。【解決手段】ガス及びマイクロ波を導入する筒状の筐体 10 と、この筐体の底面に設けられた孔 30 と、筐体の軸方向に設けられ、孔の輪郭の内側に底面の輪郭を有した柱状の導体 40 とを有している。この導体 40 の底面 41 の輪郭と孔の輪郭との間に形成された微小ギャップ A と、導体と筐体により形成される同軸導波路と、微小ギャップにおける孔の少なくとも輪郭部に形成された絶縁膜 22 とを有している。この構成において、マイクロ波は同軸導波路により微小ギャップに誘導され、ガスを微小ギャップを通

[続葉有]



(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 幹雄
(NAGAI, Mikio) (JP/JP); 〒4850805 愛知県小牧市林
1 7 5 4-1 5 Aichi (JP).

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(74) 代理人: 藤谷 修 (FUJITANI, Osamu); 〒4600002 愛知
県名古屋市中区丸の内 2 丁目 1 番 2 5 号丸の内
K S ビル 1 6 階 Aichi (JP).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新
規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))
- すべての指定国のための不利にならない開示又は新
規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))
- すべての指定国のための不利にならない開示又は新
規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する
申立て

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

過させて、この微小ギャップにおいてガスをプラズマとする。マイクロ波はパルスでデューティ制御され、孔30の
輪郭部は冷媒で電極20の内部から冷却されている。これによりプラズマ温度の上昇を抑制することができ、安定
したプラズマを発生することができる。

明 細 書

プラズマ発生装置

技術分野

- [0001] 本発明は、プラズマを安定して得る装置に関する。特に、大気圧(ガス流以外の要因では減圧されない)で、マイクロ波を用いてプラズマを安定して得る装置に関する。例えば、半導体のエッチング、成膜プロセスや、これらの工程において用いられたフルオロカーボンガスを分解して微粒子として回収する装置に用いることができる。

背景技術

- [0002] 近年、半導体プロセスのエッチング工程や成膜工程において、フルオロカーボンガスのプラズマが用いられている。例えば、半導体集積回路の集積度を向上させるためには、超微細加工技術やエピタキシャル成長技術の向上が必要であるが、なかでも、超微細加工技術の向上は必須である。この超微細加工技術には高アスペクト比やエッチング幅 $0.1\mu\text{m}$ 以下の最小線幅の狭小化などの加工精度の向上が強く求められている。そして、大面積を対象とした高効率な超微細加工技術として、プラズマエッチングが注目されている。このプラズマエッチングは、プラズマ雰囲気中のラジカル、イオンなどを用いてエッチングを行うものである。特に、絶縁膜である SiO_2 膜の超微細エッチングを下層のSi層で停止する超微細選択エッチングには、Arガスと、 CF_4 、 C_4F_8 ガスをを用いて分解されたCF、 CF_2 ラジカルが用いられている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] しかしながら、これらのプラズマエッチングや成膜技術に使用される CF_4 、 C_4F_8 、 C_2F_6 などのフルオロカーボンガスは、炭酸ガスに比べて極めて寿命が長く地球温暖化係数は極めて高いものであった。このため、これらのフルオロカーボンガスの使用は地球の環境破壊に繋がり、大気への放出が禁止される可能性がある。ところが、使用済みのフルオロカーボンガスを回収する技術については未開拓な部分が多い。本発明者らは、マイクロギャップを用いることで大気圧でプラズマを生成し、このプラズマ中にフルオロカーボンガスを通過させることで、炭酸ガスを排出することなく、そのガ

スを分解してポリマーに合成して粒子として回収することに成功した。また、大気圧でプラズマを安定して発生する技術自体は、エッチング、成膜、機械加工、クリーニングなどの多方面の用途においても有益な技術であり、本発明者らは、大気圧で安定して非平衡プラズマを発生させる機構について研究を重ねてきた。本発明は、これらの研究の成果として、特に、用途を限定しないプラズマを安定して発生する装置として完成されたものである。

- [0004] 本発明の第1の目的は、プラズマを安定して発生させることである。また、第2の目的は、特に、大気圧(ガス流以外には意図的に減圧要素を用いない状態)や、大気圧よりも加圧した高圧において、マイクロ波を用いて非平衡プラズマを安定して発生させることである。さらに、第3の目的は、安定して発生したプラズマを用いたフルオロカーボンガスの微粒子による回収を可能とすることである。第4の目的は、エッチング、成膜、機械加工などに用いるためのプラズマ発生装置を提供することである。

これらの複数の目的は、発明のそれぞれが達成されるものと認識されるべきであって、それぞれの発明が全ての目的を達成すべきものと認識されるべきではない。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記の課題を解決するための請求項1に記載の発明は、プラズマを生成すべきガスが通過すると共に導波されたマイクロ波の電界密度を高くするための微小ギャップを構成する導体から成る電極を有したプラズマ発生装置において、電極の少なくとも微小ギャップを形成する表面部分には絶縁膜が形成されていることを特徴とするプラズマ発生装置である。すなわち、本発明は、少なくともプラズマが形成される微小ギャップ部分の表面に絶縁膜が形成されることを特徴とするものである。この構成を採用することで、大気圧で電子温度がガス温度よりも高い状態、すなわち、非平衡のプラズマを得ることができる。

すなわち、本発明は、大気圧非平衡プラズマ発生装置とすることができる。

- [0006] 請求項2に記載の発明は、マイクロ波を導入する導体から成る筐体と、この筐体をマイクロ波が導入される端面とは反対側の端面で電磁遮蔽する導体からなる底板とを有し、微小ギャップはこの底板に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ発生装置である。すなわち、本発明は、導体から成る有底の筒状体(底を構

成する部材は側面を構成する部材と一体でも別体でも良い。)でマイクロ波の共振器を構成したことを特徴とする。マイクロ波が導入される筐体の端面は、電磁的に開口されたものであって、ガスなどは逆流しない構成となっている。例えば、誘電体で封止されている。そして、導体から成る底板と導体から成る筐体で内部はマイクロ波の導入部を除き電磁的に外部と遮蔽されている。この底板に微小ギャップが形成されている。すなわち、底板自身が微小ギャップを構成する電極となっている。マイクロ波はこの微小ギャップにおいて電力密度が高められる。また、ガスは筐体の何れかの箇所から筐体内部へと導入されて、微小ギャップに案内されるように構成されている。この請求項の発明では、底板の微小ギャップを構成する部分の表面に絶縁膜が形成されている。もちろん、絶縁膜の外側、内面、微小ギャップの側面の全てに絶縁膜を形成しても良い。微小ギャップは短冊状、リング状など形状は任意である。スリットの幅は、プラズマが容易に発生できる範囲であれば良い。0.1〜0.3mm程度であるが、特に、限定はしない。

[0007] 請求項3に記載の発明は、マイクロ波を導入する導体から成る筐体と、この筐体をマイクロ波が導入される端面とは反対側の端面で電磁遮蔽する導体からなる底板とを有し、この底板に形成された窓においてその窓をさらに閉じるように微小ギャップを構成する電極が底板に配設されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のプラズマ装置である。電極の少なくとも微小ギャップを構成する部分の表面に絶縁膜が形成されていることが特徴である。もちろん、電極の表面全体に絶縁膜を形成しても良い。

[0008] 請求項4の発明は、電極は微小ギャップを構成する部分まで電極内部から冷却媒体で冷却される構造であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載のプラズマ発生装置である。この構成は微小ギャップの表面を冷却するために、電極内部に冷媒を循環させるようにしたことが特徴である。冷却媒体としては、水その他、フッ素系やガゼン、 -100°C の冷却媒体などを用いることができる。

[0009] 請求項5の発明は、ガス及びマイクロ波を導入する筒状の筐体と、この筐体の底面に設けられた孔と、筐体の軸方向に設けられ、孔の輪郭の内側に底面の輪郭を有した柱状の導体と、この導体の底面の輪郭と孔の輪郭との間に形成された微小ギャップ

ブと、導体と筐体により形成される同軸導波路と、微小ギャップにおける孔の少なくとも輪郭部に形成された絶縁膜とを有し、マイクロ波は同軸導波路により微小ギャップに誘導され、ガスを微小ギャップを通過させて、この微小ギャップにおいてガスをプラズマとすることを特徴とするプラズマ発生装置である。

- [0010] 本発明においては、圧力は限定するものではないが、大気圧（流速に起因する減圧以外、意図的な減圧をしない状態）や大気圧よりも高い高圧、たとえば、2気圧で用いることに効果がある（請求項1乃至請求項4の発明も同様）。すなわち、大気圧においてはプラズマが安定して得られ難いことから、本発明の装置を用いることで、大気圧下で安定したプラズマを得ることができる。中心導体と導体から成る筐体とで導波路が形成され、マイクロ波はこの導波路に沿って誘導されて、微小ギャップにおけるマイクロ波のエネルギー密度が高くなる。この結果、微小ギャップにガスを供給すれば、この微小ギャップにおいてプラズマが得られる。筐体の導体から成る底面の中心部に形成された孔の輪郭と、中心導体の底面の輪郭とで微小ギャップが構成される。中心導体と筐体の底面との距離が最も短くなる場所を微小ギャップとしている。本発明では、筐体の底面の孔の周囲の少なくとも輪郭部に絶縁膜が形成されている。すなわち、最も電界が集中する部分の筐体の底面の孔の周囲を絶縁膜で被膜したことが、本発明の特徴である。もちろん、筐体の底面の表面、裏面、孔の側壁を全て絶縁膜で被膜しても良い。絶縁膜には、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 、などのセラミックスやBN、ダイヤモンドなどを用いることができる。その他、高融点絶縁材料であれば、任意の材料を用いることができる（絶縁膜の材料は請求項1〜4も同様）。筐体内に存在する導体は、筐体と共にマイクロ波を誘導する作用をする。孔が筐体の底面に1つもつけられる場合には、導体は筒状の筐体の中心軸に設けられるのが望ましい。孔が筐体の底面に複数設けられる場合には、マイクロ波を複数の微小ギャップに導くことができるならば、導体の配設位置は任意である。孔の筐体の軸方向に平行な断面において、孔の側面は筐体の外側に向かうに連れて開口面積が小さくなるようにテーパ形状になっているのが望ましい。そのテーパの先端の角度は30度〜60度が望ましい。しかし、孔の外側に向かって開口が広がるテーパ形状でも良い。したがって、先端の角度は、30度〜150度の範囲で使用可能である。（テーパに構成する点、及び

その望ましい角度に関して、請求項1〜4も同様である。)。マイクロ波の周波数は任意であるが、一例として2.45GHzが用いられる。マイクロ波の筐体への導波は、矩形導波管、同軸ケーブルなど任意であるが、矩形導波管を用いた場合には、筐体の入り口部分で伝搬モードが変換される。

[0011] 以上の構成を採用することで、大気圧で電子温度がガス温度よりも高い状態、すなわち、非平衡のプラズマを得ることができる。

すなわち、本発明は、大気圧非平衡プラズマ発生装置とすることができる。

[0012] 請求項6に記載の発明は、導体の少なくとも微小ギャップを形成する部分には絶縁膜が形成されていることを特徴とする請求項5に記載のプラズマ発生装置である。すなわち、導体の孔と対向し微小ギャップを形成する部分も絶縁膜が形成されていることが特徴である。もちろん、導体の表面全体に渡り絶縁膜を被膜されていても良い。絶縁膜の材料は上記したセラミックスなどを用いることができる。

[0013] 請求項7に記載の発明は、導体はその底面において内部から冷却されていることを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載のプラズマ発生装置である。導体の内部に水などの冷媒を循環させることで、導体の温度が上昇することを防止することができる。このとき、導体の先端まで冷媒を循環させることが必要である。

[0014] 請求項8に記載の発明は、筐体の底面の孔の部分は、冷却されていることを特徴とする請求項5乃至請求項7の何れか1項に記載のプラズマ発生装置である。この筐体の底面の孔の部分を水などの冷媒を循環させることで、孔の部分の温度上昇を防止することができる。この時、孔に至る先端まで冷媒を循環させることが必要である。

[0015] 請求項9に記載の発明は、マイクロ波を繰り返しパルスで与えることを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載のプラズマ発生装置である。マイクロ波の周期、デューティ比を変化させて、微小ギャップにおける電力密度を制御することができる。また、プラズマ温度や微小ギャップを構成する部材の温度を測定して、それらが所定の温度となるようにマイクロ波のデューティ比や繰り返し周期をフィードバック制御することにより、温度制御が完全となり、安定したプラズマを発生させることが可能となる。

[0016] 請求項10に記載の発明は、プラズマはアルゴン又は窒素ガスのプラズマであること

を特徴とする請求項1乃至請求項9の何れか1項に記載のプラズマ発生装置である。本発明の構成を用いることで、アルゴン、窒素ガスのプラズマを安定して得ることができる。このプラズマ中にフルオロカーボンガスを導入することで、分解、合成重合の後、炭酸ガスを発生することなく、微粒子に変換することができた。

発明の効果

- [0017] 請求項1乃至4によると、少なくとも微小ギャップ部分には絶縁膜が被膜されているので、導入されたマイクロ波の電界強度が微小ギャップにおいて高められても、微小ギャップにおいてアーク放電が発生することが防止される。その結果、プラズマを安定して発生させることができる。特に、大気圧では電子温度がガス温度よりも高い状態、すなわち、非平衡状態を得ることが困難であるところ、本発明により、大気圧で非平衡プラズマを得ることができた。大気圧非平衡プラズマは、電子濃度が $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度と低圧高密度プラズマに比べて3桁程度高いので、高密度のラジカルやイオンの生成が可能となり高速プロセスが可能となり、エッチングガスの分解、合成などに、極めて有効な技術となる。
- [0018] 請求項5の発明によると、筐体の導体である底面の孔の少なくとも微小ギャップ部分には絶縁膜が被膜されているので、微小ギャップにおいてアーク放電が発生することが防止される。その結果、プラズマを安定して発生させることができる。上記の発明と同様に、特に、大気圧では電子温度がガス温度よりも高い状態、すなわち、非平衡状態を得ることが困難であるところ、本発明により、大気圧で非平衡プラズマを得ることができた。大気圧非平衡プラズマは、電子濃度が $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度と低圧高密度プラズマに比べて3桁程度高いので、高密度のラジカルやイオンの生成が可能となり高速プロセスが可能となり、エッチングガスの分解、合成などに、極めて有効な技術となる。
- [0019] 請求項6の発明は、筐体の内部空間に設けられた導体の底面の少なくとも微小ギャップを構成する部分を絶縁膜で被膜した。すなわち、微小ギャップを構成する対向する両導体(電極)部分は、共に、絶縁膜で被膜されることになり、極めて効果的にアーク放電が防止される。この結果、極めて安定したプラズマを発生することができた。
- [0020] 請求項7、8の発明は、微小ギャップを構成する両導体(電極)を水、その他の冷媒

などで冷却することで、微小ギャップに発生したプラズマの温度上昇を防止して、安定した温度に制御することができた。プラズマの温度を安定して制御できる結果、プラズマにより加工される加工基板への熱影響を防止でき、加工品質を向上させることができる。また、フルオロカーボンガスをプラズマ中に流して分解と合成を行う場合には、安定した温度制御により安定した重合反応を実現でき、粒子としての回収効率が向上する。

[0021] 請求項9の発明は、マイクロ波を繰り返しパルスで与えているので、パルス周期やデューティ比を制御することで、微小ギャップにおけるマイクロ波の電界を所定値に制御することができる。よって、プラズマを安定化し、プラズマの温度を制御でき、プラズマの発生量を制御できることから、プラズマを用いた加工、プラズマとの反応をより精度良く制御することができる。

[0022] 請求項10の発明は、プラズマをアルゴン又は窒素ガスで発生させている。本発明の装置によると、アルゴン又は窒素ガスであっても大気圧で安定してプラズマを発生させることができた。また、このガスのプラズマ中にフルオロカーボンガスを導入を導入することで、高効率での微粒子回収に成功した。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の具体的な実施例に係るプラズマ発生装置の構成図。
[図2]本装置で発生したプラズマの温度を特定するための光吸収特性の測定図。
[図3]本装置におけるマイクロ波の印加開始時刻からの経過時間に対するプラズマ温度を測定した測定図。
[図4]本装置におけるマイクロ波のデューティ比に対するプラズマ温度を測定した測定図。
[図5]本装置におけるマイクロ波電力に対するプラズマ温度を測定した測定図。
[図6]本装置におけるマイクロ波電力に対する電極温度を測定した測定図。
[図7]本発明の具体的な他の実施例に係るプラズマ発生装置の構成図。

符号の説明

- [0024] 10…筐体
11…底面

20…電極

30…孔

60…排気室

110…筐体

300…孔

320…絶縁膜

120…冷却媒体

410…サセプタ

420…半導体基板

A…微小ギャップ

発明を実施するための最良の形態

[0025] 本発明を実施するための最良の形態について説明する。実施の形態は、発明概念の理解を容易にするために、具体的に説明するのであって、本発明は、以下の実施例に限定して解釈されるべきではない。

実施例 1

[0026] 図1は CF_4 ガスの分解合成に用いるプラズマ発生装置の例を示したものである。筒状の筐体10は銅により形成されており、その底面11には、円板状の導体で構成された電極20が設けられている。この円板状の電極20の中心部には半径8mmの円形の孔30が設けられている。電極20の側面断面は筐体10の外向き(x軸の向き)に孔30の径が小さくなるようなテーパに形成されている

。この電極20の外面20a、内面20b、側面20cには Al_2O_3 から成る絶縁膜22が厚さ150 μm に被膜されている。そして、電極20の内部空間には冷却水がその先端の孔30に至るまで循環可能に供給されており、電極20の孔30を冷却するように構成されている。

[0027] 筐体10の中心軸に沿って中心導体40が設けられており、この中心導体40は孔30の中心に位置し、中心導体40の先端面41が電極20の外面20aと同じ高さ(同じx軸座標)に配置されている。また、中心導体40の先端部分の外表面には Al_2O_3 から成る絶縁膜42が厚さ150 μm に被膜されている。この配置において、電極20の孔30を

形成している部分の先端部の円形の輪郭23と中心導体40の先端面41(底面)の円形の輪郭43との間で微小ギャップAが構成されている。微小ギャップAの幅は0.1〜0.2mmである。この中心導体40の内部空間には冷却水がその先端に至るまで循環し、中心導体40の先端部や先端面41を冷却するように構成されている。

[0028] 一方、筐体10の上部には、マイクロ波を筐体10に誘導するための導波管50が設けられており、この導波管50で誘導されたマイクロ波は、モード変換器52により、導波管モードから同軸モードに変換されて、微小ギャップA側へと伝搬される。なお、筐体10と電極20はアースされている。このような構造により供給されたマイクロ波は微小ギャップAに集められる結果、微小ギャップAにおける電界密度は最大となる。

[0029] 筐体10の側面には、ガス流入口12が設けられており、このガス流入口12からプラズマを生成するためのガスが導入される。本実施例では、Heガスが用いられた。筐体10の他方の側面には、ガス導入口13が設けられており、そのガス導入口13からは、フルオロカーボンガスが導入される。本実施例ではCF₄ガスを導入した。

[0030]

電極20の下部には、排気室60が設けられており、排気孔61からの吸引により、ガス流入口12及び13から流入されたガスは、微小ギャップAを通過するように構成されている。また、排気室60の内部で微小ギャップAの下方には生成された粉体を集積して排気室60の外部へ搬送するための搬送装置62が設けられている。搬送装置62は図1の紙面に垂直な方向(z軸方向)に粉体を搬送し、排気室60から取り出されるように構成されている。

[0031] 上記の装置を次のように作動させた。中心導体40の内部及び電極20の内部に冷却水を循環させた。次に、2.45GHz、ピーク電力300W、パルス繰返周波数10kHz、デューティ比50%で、マイクロ波を導波管50から供給した。筐体10内の圧力は1atmであり、ガス流入口12からHeガスが2L/分で筐体10に流入するように排気口61からの排気量を調整した。この状態で微小ギャップAにおいてHeプラズマが安定して生成された。次に、流入口13からCF₄ガスを導入し、2L/分で筐体10に流入するように排気口61からの排気量を調整した。この結果、微小ギャップAにおいて、CF₄の分解と重合反応により、ポリテトラフルオロエチレンの粉体が生成され、その粉体

は搬送装置62上に落下蓄積された。この時、炭酸ガスの発生は観測されなかった。

CF₄

の分解率は80%以上であった。

実施例 2

[0032] 次に、上記の装置を用いて、Heガスに代えて、Ar、N₂ ガスを用いた。Heガスは高価であるために、Arガス及びN₂

ガスを用いることができるならば、工業化の利益は大きい。そこで、まず、金属電極20と中心導体40に絶縁膜22と絶縁膜42を形成しない装置で、電力200Wのマイクロ波を連続的に供給して実験を行った。ただし、電極20と中心導体40は冷却水で循環して冷却し、圧力は大気圧とした。Heガスを2L/分の流速で供給した場合と、Arガスを2L/分の流速で供給した場合と、N₂ ガスを2L/分で供給した場合とをそれぞれ実験した。その結果、Heガスの場合には安定したプラズマの発生が観測されたが、ArガスとN₂ ガスの場合には、リング状の微小ギャップAにおいて一様に安定したプラズマを生成することは困難であった。

[0033] 次に、金属電極20の側面、外面及び内面と中心導体40の先端部の表面に絶縁膜22と絶縁膜42を、それぞれ形成した装置を用いた。そして、同様に、それぞれ、別々に、3種類のガスを2L/分で供給した。3種類のガス共に、リング状の微小ギャップAにおいて安定したプラズマが観測された。そのプラズマの状態を調べるために、ICCDカメラによりガス温度と、FTIRにより電極温度とを測定した。プラズマのガス温度はICCDカメラによる発光スペクトルを測定し、その第二正帯の発光スペクトルから求めた。すなわち、シミュレーションスペクトルと測定スペクトルとが一致するように係数を決定することで、回転温度を求めた。この回転温度をプラズマ温度とした。以下の結果は、全て、回転温度で求めた値をプラズマ温度として表示している。この結果を図2に示す。プラズマ温度は、Heガスが350K、Arガスが720K、N₂ ガスが900Kであり、プラズマ温度の関係はHe<Ar<N₂ が得られた。電極温度、プラズマ温度を検出しながら、フィードバック回路を設けて、マイクロ波のデューティ比を制御して、それらの温度を一定に保持するようにすることが望ましい。

[0034] また、中心導体40の表面には絶縁膜42を形成せずに、電極20にのみ上記と同様

に絶縁膜22を形成して、上記と同様な実験を行った。この場合には、安定性にやや欠けるものの上記と略同様な結果が得られた。逆に、中心導体40の表面に絶縁膜42を形成して、電極20には絶縁膜22を形成せずに、上記と同様な実験を行った。この場合にも、安定性がさらに欠けるものの比較的安定したプラズマが観測された。したがって、中心導体40と電極20の両者に絶縁膜を形成することが最も望ましい。

実施例 3

- [0035] 次に、マイクロ波を印加した時からの時間の経過に対するプラズマ温度を実施例2と同様に測定した。その結果を図3に示す。周波数2.45GHz、電力300Wのマイクロ波を実施例2と同様な条件で、筐体10に導入した。そして、He、Ar、 N_2 ガスをそれぞれ別々に導入してそのプラズマ温度の変化を別々に測定した。図3の結果から、HeとArは温度上昇がほとんど見られないが、 N_2 においては、急激に温度が増加していることが理解される。本発明者らは、この測定結果から、プラズマ温度を上昇させないためには、マイクロ波をパルスとして、繰返周期やパルス幅を制御してそのデューティ比を制御すれば、マイクロ波が印加されない期間においては、プラズマは冷却されるものと考えられる。そして、本発明者らは、この結果からマイクロ波をパルスとして、周波数やデューティ制御を行うことで、プラズマの温度上昇を抑制して、一定温度の安定したプラズマを生成できることを着想して、次の実験を行った。

実施例 4

- [0036] 次に、周波数2.45GHz、平均電力200W、パルス周期100kHzのマイクロ波を用いて、デューティ比を変化させて、各ガスのプラズマ温度を測定した。他の条件は実施例2と同一である。測定結果を図4に示す。なお、100kHz、デューティ比50%の1パルスは、図3の時間で言えば、マイクロ波を印加した後5 μ s後を意味している。特に、 N_2 のプラズマ温度が900K程度に安定していることが理解される。一方、図3から、マイクロ波を50 μ s印加した場合には1300Kに上昇していることから、如何に、 N_2 ガスの場合には、マイクロ波をデューティ制御することがプラズマ温度を制御するのに如何に重要であるかが理解される。特に、 N_2 ガスの場合には温度上昇の抑制効果が高いので、 N_2 ガスとマイクロ波をデューティ制御とは特有な組み合わせである。

実施例 5

[0037] 次に、実施例4においてデューティ比を100% (連続給電)として、電極20と中心導体40に対する水冷をしない場合において、 N_2 ガスを導入してプラズマ温度を測定した。図4に示すように、電極20と中心導体40を水冷した場合には、900Kであるが、水冷しない場合には1250Kと温度は上昇した。このことから、プラズマ温度の制御には、中心導体40と電極20の水冷が有効であることが理解される。特に、 N_2 ガスの場合には温度上昇の抑制効果が高いので、 N_2 ガスとマイクロ波をデューティ制御とは特有な組み合わせである。また、電極の冷却構造とマイクロ波をデューティ制御と微小ギャップの部分絶縁膜で被膜することは、プラズマの温度を制御するために、特に、有効であり、これらの3要素は特有な組み合わせとなる。

実施例 6

[0038] 実施例4により、中心導体40と電極20の水冷がプラズマ温度の制御に有効であることが解ったので、さらに、詳しく調べるために、中心導体40と電極20 (以下、両者を区別する必要がある場合には、単に「電極」という。)の温度 (以下、両者の温度を区別する必要がある場合には、単に、「電極温度」という)とプラズマ温度との相関関係を測定した。ただし、本実験では、ガスは流すことなく、閉じた空間に封入することで行った。すなわち、図1において排気室60を外部と遮断した状態で実験を行った。条件は、Heガスを1atmでチャンバー (筐体10と排気室60とで個性されるチャンバー)に封じ込めて、マイクロ波を連続して給電した。そのマイクロ波の電力を変化させて、プラズマ温度と電極温度を測定した。プラズマ温度を図5に示し、電極温度を図6に示す。異なる水温280Kと300Kとで冷却した場合と全く冷却しない場合の3通りで測定したが、マイクロ波の電力が変化してもプラズマ温度は電極温度に良く一致していることが解る。そして、電極を冷却すると、冷却しない場合のプラズマ温度に比べてプラズマ温度は200K以上も低下していることが理解される。なお、電極を冷却しない場合にも、プラズマ温度と電極温度とが一致しているのは、Heガスはマイクロ波の電力によるプラズマ温度の上昇が比較的小さいためであると思われる。これらの測定結果から電極の冷却はプラズマ温度を制御するのに極めて有効であることが理解される。

実施例 7

- [0039] 本プラズマ発生装置は、図7に示す構成とすることも可能である。直径100mmの円筒状の導体で構成された管体110と導体で構成された底板120とで共振器が構成されている。そして、底板120の中心部において、幅0.1ー0.2mmで長さ30mmの短冊状の孔(スリット)300が形成されている。この孔300は図示するように断面がテーパ状をしている。この底板120の孔300に至る部分まで底板120の内部には冷却水122が巡回されている。冷却水122は孔300のテーパ状の側壁に至っている。そして、底板120の外表面120a、内面120b、側面120cの表面に、絶縁膜320が形成されている。絶縁膜の材料は上記した実施例と同様である。管体110の上部端面は石英板130で封止されており、管体110の内部に導入されたガスが逆流しないように構成されている。マイクロ波は、この石英板130を通過して共振器である管体110の内部に導かれ、底板120に形成された孔300によって形成される微小ギャップAにおいて電力密度が高められる。 NF_3 ガス及び H_2O をバブリングしたHeガスは、ガス導入口125から管体110の内部へ導入されて、微小ギャップAに至る。
- [0040] この時、マイクロ波の電力で、微小ギャップAの部分でHeプラズマが生成されて、 NF_3 、 H_2O が分解されて、Fラジカル、Hラジカル、OHラジカル、Fイオン、 F_2 分子、HF分子などが生成される。このラジカルなどにより、孔300の下に設けられた回転するサセプタ410上に設けられた半導体基板がエッチングされることになる。発生されるプラズマの状態は、レーザによる吸収分光により観測され、最も良好な状態が得られるように制御されている。
- [0041] マイクロ波は連続でもパルスでも良いこと、パルスで与えた場合には、パルスの繰返周期とデューティ比によりプラズマ温度が制御できることなどは、上記の実施例と同様である。

本発明の応用分野

- [0042] 本発明は、プラズマを安定して発生する装置である。特に、大気圧で用いることに利点がある。したがって、プラズマを用いる半導体のエッチング、成膜プロセス、機械加工、クリーニング、表面改質などに、加工チャンバーの真空引きをしなくとも良いために、特に、有効である。大気圧プラズマは低圧高密度プラズマに比べて電子密度

が3桁ほど大きい $10^{15}/\text{cm}^3$ 程度であるため、高密度のラジカルやイオンの生成が可能となり、高速プロセスが可能となる。また、ガスをプラズマで分解したり重合させることができることから排気ガスの粒子による回収、グラファイトとF2 ガスからフルオロカーボンガス、これらのラジカルの生成に有効である。

産業上の利用可能性

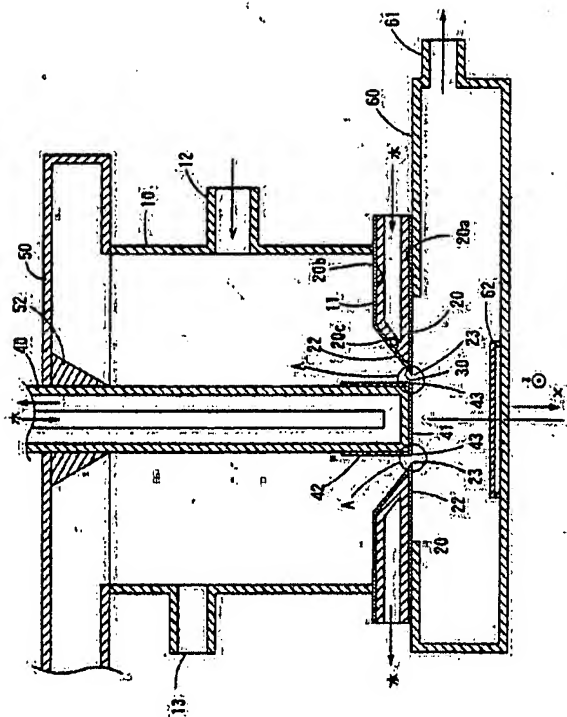
- [0043] 本発明は、半導体プロセス等に有効なプラズマを安定して供給することが可能である。よって、半導体工場において、極めて有効な技術である。
- [0044] 上記における記載において、個々の構成要素は、分離して抽出可能なものである。独立して抽出構成要件を組み合わせた発明も認識されている。請求項に記載した任意の構成要件を削除した発明も認識されているものである。

請求の範囲

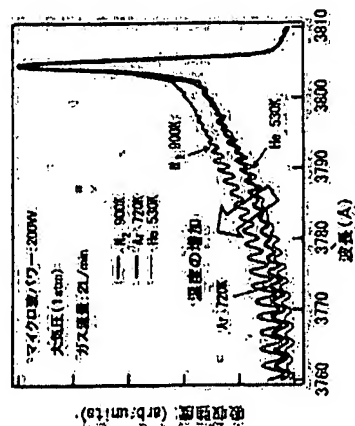
- [1] プラズマを生成すべきガスが通過すると共に導波されたマイクロ波の電界密度を高くするための微小ギャップを構成する導体から成る電極を有したプラズマ発生装置において、前記電極の少なくとも微小ギャップを形成する表面部分には絶縁膜が形成されていることを特徴とするプラズマ発生装置。
- [2] 前記マイクロ波を導入する導体から成る筐体と、この筐体を前記マイクロ波が導入される端面とは反対側の端面で電磁遮蔽する導体からなる底板とを有し、前記微小ギャップはこの底板に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ発生装置。
- [3] 前記マイクロ波を導入する導体から成る筐体と、この筐体を前記マイクロ波が導入される端面とは反対側の端面で電磁遮蔽する導体からなる底板とを有し、この底板に形成された窓においてその窓をさらに閉じるように微小ギャップを構成する前記電極が底板に配設されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のプラズマ装置。
- [4] 前記電極は微小ギャップを構成する部分まで電極内部から冷却媒体で冷却される構造であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [5] ガス及びマイクロ波を導入する筒状の筐体と、
この筐体の底面に設けられた孔と、
前記筐体の軸方向に設けられ、前記孔の輪郭の内側に底面の輪郭を有した柱状の導体と、
この導体の底面の輪郭と前記孔の輪郭との間に形成された微小ギャップと、
前記導体と前記筐体により形成される同軸導波路と、
前記微小ギャップにおける前記孔の少なくとも輪郭部に形成された絶縁膜と
を有し
前記マイクロ波は前記同軸導波路により前記微小ギャップに誘導され、前記ガスを前記微小ギャップを通過させて、この微小ギャップにおいて前記ガスをプラズマとすることを特徴とするプラズマ発生装置。

- [6] 前記導体の少なくとも微小ギャップを形成する部分には絶縁膜が形成されていることを特徴とする請求項5に記載のプラズマ発生装置。
- [7] 前記導体はその底面において内部から冷却されていることを特徴とする請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [8] 前記筐体の底面の前記孔の部分は、冷却されていることを特徴とする請求項5乃至請求項7の何れか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [9] 前記マイクロ波を繰り返しパルスで与えることを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [10] 前記プラズマはアルゴン又は窒素ガスのプラズマであることを特徴とする請求項1乃至請求項9の何れか1項に記載のプラズマ発生装置。

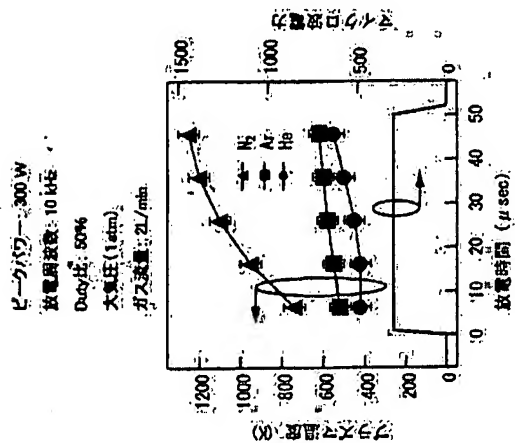
[図1]



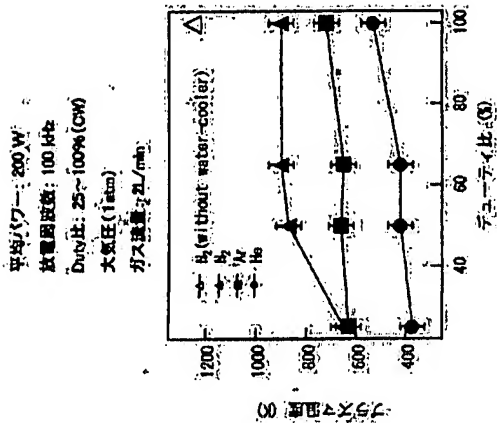
[図2]



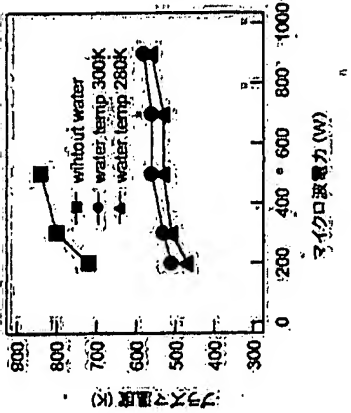
[図3]



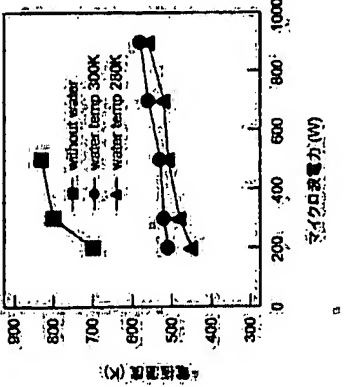
[図4]



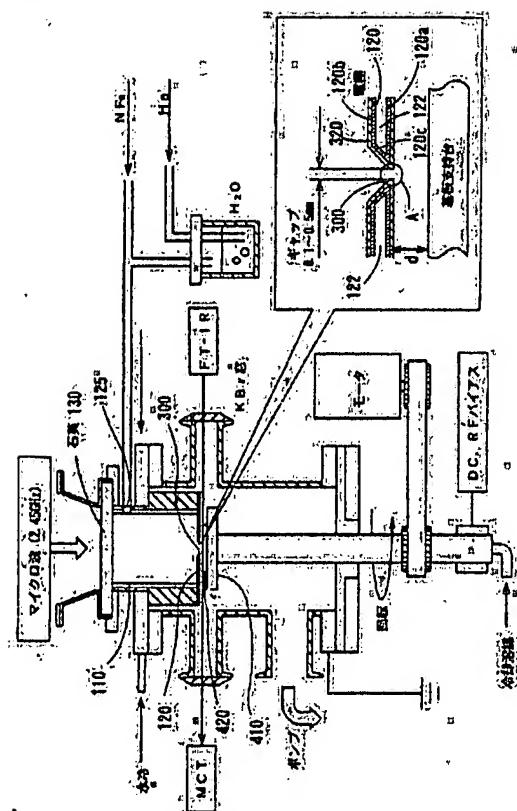
[図5]



[図6]



[図7]



PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 後藤 俊夫 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2004年 01月 28日 (28. 01. 2004)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	「大気圧非平衡同軸マイクロギャッププラズマのガス温度」
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	第21回「プラズマプロセッシング研究会」(SPP-21) プロシーディングス(発行者: 社団法人応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会)
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-2	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 堀 勝 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-2(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-2(ii)	開示の日付:	2004年 01月 28日 (28. 01. 2004)
VIII-5-2(iii)	開示の名称:	「大気圧非平衡同軸マイクロギャッププラズマのガス温度」
VIII-5-2(iv)	開示の場所:	第21回「プラズマプロセッシング研究会」(SPP-21) プロシーディングス(発行者: 社団法人応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会)
VIII-5-2(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-3	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 永井 幹雄 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-3(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-3(ii)	開示の日付:	2004年 01月 28日 (28. 01. 2004)
VIII-5-3(iii)	開示の名称:	「大気圧非平衡同軸マイクロギャッププラズマのガス温度」
VIII-5-3(iv)	開示の場所:	第21回「プラズマプロセッシング研究会」(SPP-21) プロシーディングス(発行者: 社団法人応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会)
VIII-5-3(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H05H1/24, H01L21/205, 21/304, 21/3065		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H05H1/24, H01L21/205, 21/304, 21/3065		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Internet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2002-526903 A (The University of Tennessee Research Corp.), 20 August, 2002 (20.08.02), Par. Nos. [0027] to [0053]; Fig. 2 & US 6204606 B1 & EP 1120024 A & WO 2000/019784 A1	1, 2, 9, 10 <u>1-10</u>
Y	WO 2003/041111 A1 (ACCENTUS PLC), 15 May, 2003 (15.05.03), Par. No. [0018] & JP 2005-509254 A	1-10
Y	JP 8-55698 A (Fujitsu Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Full text; all drawings & US 5562775 A1 & US 5750208 A1 & KR 176271 B	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 April, 2005 (26.04.05)		Date of mailing of the international search report 17 May, 2005 (17.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-309300 A (Hitachi, Ltd.), 13 December, 1989 (13.12.89), Page 4, lower left column, line 12 to page 5, upper right column, line 16 & US 4933650 A1 & DE 3905303 A1	1-10
A	Akihiro KONO et al., "Komitsudo Micro-Plasma no Seisei to Sono VUV Kogen eno Oyo", [online], 13 November, 2003 (13.11.03), Plasma Kakuyugo Gakkai, [retrieval date 26 April, 2005 (26.04. 05)], Internet <:http://http://www.jspf.or.jp/ activities/old/jspf_annual03/PDF/S305.pdf>	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H05H1/24, H01L21/205, 21/304, 21/3065

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H05H1/24, H01L21/205, 21/304, 21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

インターネット

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	JP 2002-526903 A (ザ・ユニバーシティ・オブ・テネシー・リサーチ・コーポレーション) 2002.08.20, 段落 0027-0053, 図 2 &US 6204606 B1 &EP 1120024 A &WO 2000/019784 A1	1, 2, 9, 10 <u>1-10</u>
Y	WO 2003/041111 A1 (アクセンタス パブリック リミテッド カンパニー) 2003.05.15, 段落 0018 &JP 2005-509254 A	1-10
Y	JP 8-55698 A (富士通株式会社) 1996.02.27, 全文, 全図 &US 5562775 A1 &US 5750208 A1 &KR 176271 B	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

2M

9216

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-309300 A (株式会社日立製作所) 1989.12.13, 第4頁左下欄第12行—第5頁右上欄第16行 &US 4933650 A1 &DE 3905303 A1	1-10
A	河野明廣, 外2名, “高密度マイクロプラズマの生成とそのVUV光源への応用”, [online], 2003. 1.1. 13, プラズマ・核融合学会, [検索日2005. 04. 26], インターネット <:http://http://www.jspf.or.jp/activities/old/jspf_annual03/PDF/S305.pdf>	1